

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年   5 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 1 5 0 2 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 3 - 1 5 0 2 9 3 ]

RECEIVED	
12 SEP 2003	
WIPO	PCT

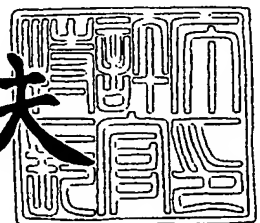
出 願 人      出 光 興 産 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   8 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 IK3403

【提出日】 平成15年 5月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 23/00

【発明の名称】 硫黄化合物除去用吸着剤及び燃料電池用水素の製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 高津 幸三

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 竹越 岳二

【特許出願人】

    【識別番号】 000183646

    【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

    【識別番号】 100081765

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係わる特許出願（平成14年度  
新エネルギー・産業技術総合開発機構LPガス固体高分

子形燃料電池システム開発事業委託研究、産業活力再生  
特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの)

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【包括委任状番号】 0000761

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硫黄化合物除去用吸着剤及び燃料電池用水素の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化セリウムを含むことを特徴とする、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 2】 比表面積が  $20 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である請求項 1 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 3】 酸化セリウムの平均結晶子径が  $10 \text{ nm}$  以下である請求項 1 又は 2 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 4】 昇温還元試験における  $600^\circ\text{C}$  以下の温度での水素消費量が  $200 \mu\text{mol} / \text{g}$  以上である酸化セリウムを含む請求項 1、2 又は 3 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 5】 酸化セリウムと、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{MgO}$  の中から選ばれる少なくとも一種の酸化物との混合物を含む請求項 1～4 のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 6】 酸化セリウムに、周期表第 1～15 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持されてなる請求項 1～4 のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 7】 周期表第 1～15 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持された酸化セリウムを、 $400^\circ\text{C}$  以下の温度で焼成処理してなる請求項 1～4 及び 6 のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 8】 周期表第 1～15 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の担持量が、元素として吸着剤全量に基づき、1～50 質量%である請求項 6 又は 7 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 9】 酸化セリウムが、セリウムとセリウム以外の周期表第 2～16 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む複合酸化物である請求項 1 又は 2 記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 10】 炭化水素燃料が、LPG、都市ガス、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油あるいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン及びブテン

の中から選ばれる少なくとも一種の炭化水素化合物である請求項 1～9 のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤。

【請求項 11】請求項 1～10 のいずれかに記載の吸着剤を用いて、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

【請求項 12】部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒がルテニウム系又はニッケル系触媒である請求項 11 記載の燃料電池用水素の製造方法。

【請求項 13】請求項 11 又は 12 記載の製造方法で得られた水素を用いることを特徴とする燃料電池システム。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、硫黄化合物除去用吸着剤、燃料電池用水素の製造方法及び燃料電池システムに関する。さらに詳しくは、本発明は、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料又は含酸素炭化水素燃料から燃料電池用水素を効果的に製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムに関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来技術】

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源とし

ては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらにはLPG、ナフサ、灯油などの石油系炭化水素の使用が研究されている。

#### 【0003】

これらのガス状又は液状炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素を、改質触媒の存在下に部分酸化改質、オートサーマル改質又は水蒸気改質などで処理する方法が用いられている。

LPG、都市ガス、灯油などの炭化水素燃料を改質して燃料用水素を製造する場合、改質触媒の被毒を抑制するためには、燃料中の硫黄分を0.1ppm以下に低減させることが要求される。また、プロピレンやブテンなどは、石油化学製品の原料として使用する場合、やはり触媒の被毒を防ぐためには、硫黄分を0.1ppm以下に低減させることが要求される。

前記LPG中には、硫黄化合物として、一般にメチルメルカプタンや硫化カルボニル(COS)などに加えて、着臭剤として添加されたジメチルサルファイド(DMS)、*t*-ブチルメルカプタン(TBM)、メチルエチルサルファイドなどが含まれている。また、最近ジメチルエーテルなどの酸素含有炭化水素化合物を燃料として利用する計画が進められている。この酸素含有炭化水素自体は、硫黄化合物を含有していないが、漏洩対策から意図的に上記着臭剤の添加が検討されている。

#### 【0004】

LPGや都市ガスなどの炭化水素燃料中の硫黄化合物を吸着除去する各種吸着剤が知られている。しかしながら、これらの吸着剤は、150～300℃程度では高い脱硫性能を示すものがあるが、常温での脱硫性能については、必ずしも十分に満足し得るものではないのが実状であった。

例えば、疎水性ゼオライトにAg、Cu、Zn、Fe、Co、Niなどをイオン交換により担持させた脱硫剤(例えば特許文献1参照)や、Y型ゼオライト、 $\beta$ 型ゼオライト又はX型ゼオライトにAg又はCuを担持した脱硫剤(例えば、特許文献2参照)が開示されている。しかしながら、これらの脱硫剤は、メルカプタン類やサルファイド類を室温において効率的に吸着除去し得るものの、硫化

カルボニルをほとんど吸着しない。

また、銅－亜鉛系脱硫剤が開示されている（例えば、特許文献3参照）が、この脱硫剤においては、150℃以上の温度では各種硫黄化合物を吸着除去できるが、100℃以下の低い温度では、硫黄化合物に対する吸着性能が低い。さらに、アルミナなどの多孔質担体に銅を担持した脱硫剤が開示されている（例えば、特許文献4参照）。この脱硫剤は100℃以下の温度でも使用できるとしているが、その吸着性能については十分に満足し得るものではない。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2001-286753号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-305123号公報

##### 【特許文献3】

特開平2-302496号公報（第2頁）

##### 【特許文献4】

特開2001-123188号公報（第3頁）

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の各種の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料から燃料電池用水素を効果的に製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供することを目的とするものである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、酸化セリウム、特に平均結晶子径が10nm以下のものは常温においても各種の硫黄化合物を吸着する能力に優れていること、そしてこの吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料を改質処理することにより、燃料電池用水素

が効果的に得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 酸化セリウムを含むことを特徴とする、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物除去用吸着剤、

(2) 比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である上記 (1) 記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

(3) 酸化セリウムの平均結晶子径が  $10 \text{ nm}$  以下である上記 (1) 又は (2) 記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

(4) 昇温還元試験における  $600^\circ\text{C}$  以下の温度での水素消費量が  $200 \mu\text{mol}/\text{g}$  以上である酸化セリウムを含む上記 (1)、(2) 又は (3) 記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

(5) 酸化セリウムと、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{MgO}$  の中から選ばれる少なくとも一種の酸化物との混合物を含む上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

(6) 酸化セリウムに、周期表第 1 ~ 15 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持されてなる上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

(7) 周期表第 1 ~ 15 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持された酸化セリウムを、 $400^\circ\text{C}$  以下の温度で焼成処理してなる上記 (1) ~ (4) 及び (6) のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

#### 【0008】

(8) 周期表第 1 ~ 15 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素の化合物の担持量が、元素として吸着剤全量に基づき、1 ~ 50 質量%である上記 (6) 又は (7) 記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

(9) 酸化セリウムが、セリウムとセリウム以外の周期表第 2 ~ 16 族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む複合酸化物である上記 (1) 又は (2) 記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

(10) 炭化水素燃料が、LPG、都市ガス、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油あ



るいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン及びブテンの中から選ばれる少なくとも一種の炭化水素化合物である上記（１）～（９）のいずれかに記載の硫黄化合物除去用吸着剤、

（１１）上記（１）～（１０）のいずれかに記載の吸着剤を用いて、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、

（１２）部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒がルテニウム系又はニッケル系触媒である上記（１１）記載の燃料電池用水素の製造方法、及び

（１３）上記（１１）又は（１２）記載の製造方法で得られた水素を用いることを特徴とする燃料電池システム、  
を提供するものである。

#### 【０００９】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の硫黄化合物除去用吸着剤は酸化セリウムを含むものであって、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物の除去用として用いられる。

本発明の吸着剤は、それに含まれる酸化セリウムの形態については特に制限はなく、例えば下記の形態の吸着剤を挙げることができる。

（イ）酸化セリウム又はセリウム以外の元素を含む複合酸化物（以下、Ce-M複合酸化物と記す。）を単独で含む吸着剤。

（ロ）酸化セリウム又はCe-M複合酸化物と、他の金属酸化物との混合物を含む吸着剤。

（ハ）酸化セリウム又はCe-M複合酸化物からなる担体に活性金属種を担持したものを含む吸着剤。

（ニ）酸化セリウム又はCe-M複合酸化物及び他の金属酸化物からなる担体に活性金属種を担持したものを含む吸着剤。

（ホ）耐火性多孔質担体に酸化セリウム又はCe-M複合酸化物を担持したものを含む吸着剤。

(ヘ) 耐火性多孔質担体に酸化セリウム又はCe-M複合酸化物を担持し、さらに活性金属種を担持したものを含む吸着剤。

#### 【0010】

前記Ce-M複合酸化物を構成するセリウム以外の元素としては、周期表第2～16族に属する元素の中から選ばれる少なくとも一種の金属元素を挙げることができる。このようなCe-M複合酸化物としては、Ce-Si系複合酸化物、Ce-Zr系複合酸化物、Ce-Si-Zr系複合酸化物などを例示することができる。

前記(ロ)、(ニ)において、酸化セリウム又はCe-M複合酸化物と併用される他の金属酸化物としては、例えばLa、Sc、Y、Nd、Pr、Sm、Gd及びYbの中から選ばれる金属の酸化物を好ましく挙げることができる。これらの金属の酸化物は、一種を用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0011】

また、前記(ハ)、(ニ)において、担体に担持される活性金属種としては、周期表第1～15族に属する元素の中から選ばれる元素、例えばCs、Ba、Yb、Ti、Zr、Hf、Nb、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Ga、In、Sn、Biなどを用いることができる。これらは一種を単独で担持させてもよく、二種以上を組み合わせ担持してもよい。

このような活性金属種を、酸化セリウム又はCe-M複合酸化物、あるいは酸化セリウム又はCe-M複合酸化物及び他の金属酸化物からなる担体に担持させることにより、得られる吸着剤の脱硫性能の向上を図ることができる。

前記活性金属種の担持量としては特に制限はないが、元素として担体との合計量に基づき、通常1～50質量%、好ましくは3～30質量%の範囲で選定される。

#### 【0012】

前記(ホ)、(ヘ)において、耐火性多孔質担体としては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、マグネシア、

珪藻土、白土及び粘土などの中から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

これらの耐火性多孔質担体に、酸化セリウム又はCe-M複合酸化物を担持してなる吸着剤も好ましく用いることができる。

本発明の吸着剤においては、酸化セリウムの含有量は、脱硫性能の点から3質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。

また、吸着剤中の酸化セリウムは、平均結晶子径が10 nm以下、好ましくは1～10 nmであることが、脱硫性能の点から好ましい。この酸化セリウムの平均結晶子径は吸着剤の調製時に制御することができる。

#### 【0013】

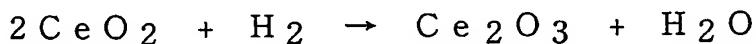
なお、ここでいう吸着剤中の酸化セリウムの平均結晶子径は、透過型電子顕微鏡により測定した粒子径である。粒子は必ずしも結晶である必要はなく、結晶、非晶にかかわらず一次粒子の粒子径をいう。ここでいう一次粒子とは、凝集していない粒子又は凝集前の粒子をいう。粒子が凝集し二次粒子、三次粒子等を形成している場合でも、酸化セリウムの平均結晶子径とは一次粒子の粒子径を指すものとする。観察される粒子の大きさが不揃いの場合は10個以上の一次粒子を任意に選択しその粒子径の平均値を求め、これを平均結晶子径とし、また、粒子形状が棒状あるいは針状である場合は、粒子の長さではなくその幅を粒子径とする。ただし、酸化セリウムが、アルミナなどの担体に担持されている場合はCeO<sub>2</sub>の平均結晶子径は担持されている酸化セリウムの一次粒子径を指し、また他の酸化物と固溶体を形成している場合は、セリウムを含有する固溶体粒子の一次粒子径を指すものとする。前記のような透過型電子顕微鏡による測定において、粒子の境界が明確に観察される時は自動カウンターなどを用いて測定することもできる。

#### 【0014】

さらに上記酸化セリウムは、脱硫性能の点から、昇温還元(TPR)試験における600℃以下の温度での水素消費量が200 μmol/g以上であるものが好ましく、300 μmol/g以上であるものがより好ましい。なお、この酸化セリウムの昇温還元試験においては、試料100 mgを用い、水素10容量%を含む

アルゴンガスを 20 ミリリットル／min で導入し、10℃／min の速度で 827℃まで昇温して、600℃以下の温度での水素消費量を求める。

酸化セリウムの TPR 測定では、還元 (H<sub>2</sub> 消費) によるピークが 300～550℃程度の低温側と、827℃以上の高温側に観察される。酸化セリウムが水素で還元されると、次式のように CeO<sub>2</sub> が Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化する。



TPR による 2 つのピークについては、低温側のピークは粒子表面の CeO<sub>2</sub> 面の還元、高温側のピークはバルク CeO<sub>2</sub> の還元によると考えられている。本発明者らの研究では、低温側のピーク (水素消費量) が大きい酸化セリウムほど、常温での脱硫性能に優れることが分かった。その理由については、必ずしも明確ではないが、300～550℃程度の温度で H<sub>2</sub> と反応 (還元) する酸化セリウムの酸素が、硫黄化合物に対しては常温で反応して、硫黄化合物を化学吸着することによるものと推測される。

#### 【0015】

本発明の吸着剤は、脱硫性能の点から、比表面積が 20 m<sup>2</sup>／g 以上が好ましく、50 m<sup>2</sup>／g 以上がより好ましい。なお、吸着剤の比表面積は、例えばユアサイオニクス社製比表面積測定装置を用いて次のようにして行うことができる。

すなわち、試料約 100 mg を試料管に充填し、前処理として 200℃で 20 分間窒素気流中で加熱脱水した。次に液体窒素温度で窒素 (30%)／ヘリウム (70%) 混合ガスを流通させ窒素を吸着させた後、脱離させ TCD 検出器で測定した窒素の吸着量から比表面積を求めた。

#### 【0016】

本発明の吸着剤の製造において、例えば酸化セリウム単独からなるものを製造する場合には、セリウム源、具体的にはセリウムの硝酸塩などを含む水溶液とアルカリ水溶液とを接触させて沈殿を生成させ、次いで該沈殿をろ取、水洗し、50～200℃程度の温度で乾燥したのち、250～500℃程度の温度で焼成処理後、打錠成形などにより成形し、さらに所望粒径になるように粉碎すればよい。

また、耐火性多孔質担体に、酸化セリウムを担持させるには、従来公知の方法、例えばポアフィリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを用いることができる。この際、乾燥温度は、通常 50～200℃程度であり、焼成温度は、通常 250～500℃程度である。

#### 【0017】

さらに、酸化セリウムなどからなる担体に、前述の活性金属種を担持させるには、上記と同様に従来公知の方法、例えばポアフィリング法、浸漬法、蒸発乾固法などを採用することができる。この際、乾燥温度は、通常 50～200℃程度であり、また焼成温度は、400℃以下が好ましく、100～400℃の範囲がより好ましい。

このようにして得られた本発明の硫黄化合物除去用吸着剤は、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料に適用される。ここで、炭化水素燃料としては、例えば LPG、都市ガス、天然ガス、ナフサ、灯油、軽油あるいはエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、ブタン及びブテンの中から選ばれる少なくとも一種の炭化水素化合物などを挙げることができる。また、酸素含有炭化水素燃料としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテルなどのエーテル類の中から選ばれる少なくとも一種を挙げることができ、この中で特にジメチルエーテルが好ましい。

本発明の吸着剤が適用される炭化水素あるいは酸素含有炭化水素含有ガス中の硫黄化合物の濃度としては、0.001～10,000容量ppmが好ましく、特に0.1～100容量ppmが好ましい。また、脱硫条件としては、通常温度は-50～150℃の範囲で選ばれ、GHSV（ガス時空間速度）は100～1,000,000h<sup>-1</sup>の範囲で選ばれる。

#### 【0018】

脱硫温度が150℃を超えると硫黄化合物の吸着が起こりにくくなる。好ましい温度は-50～120℃、より好ましくは-20～100℃の範囲である。また、好ましいGHSVは100～100,000h<sup>-1</sup>、より好ましくは100～50,000h<sup>-1</sup>の範囲である。

次に、本発明の燃料電池用水素の製造方法においては、前述の本発明の吸着剤

を用いて、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を改質することにより水素を製造する。

この際、改質方法として、部分酸化改質、オートサーマル改質、水蒸気改質などの方法を用いることができる。この改質方法においては、脱硫処理炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物の濃度は、各改質触媒の寿命の点から、0.1容量ppm以下が好ましく、特に0.05容量ppm以下が好ましい。

#### 【0019】

前記部分酸化改質は、炭化水素の部分酸化反応により、水素を製造する方法であって、部分酸化改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧～5MPa、反応温度400～1,100℃、GHSV1,000～100,000h<sup>-1</sup>、酸素(O<sub>2</sub>)／炭素比0.2～0.8の条件で改質反応が行われる。

また、オートサーマル改質は、部分酸化改質と水蒸気改質とを組み合わせた方法であって、オートサーマル改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧～5MPa、反応温度400～1,100℃、酸素(O<sub>2</sub>)／炭素比0.1～1、スチーム／炭素比0.1～10、GHSV1,000～100,000h<sup>-1</sup>の条件で改質反応が行われる。

さらに、水蒸気改質は、炭化水素に水蒸気を接触させて、水素を製造する方法であって、水蒸気改質触媒の存在下、通常、反応圧力常圧～3MPa、反応温度200～900℃、スチーム／炭素比1.5～10、GHSV1,000～100,000h<sup>-1</sup>の条件で改質反応が行われる。

#### 【0020】

本発明においては、前記の部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒、水蒸気改質触媒としては、従来公知の各触媒の中から適宜選択して用いることができるが、特にルテニウム系及びニッケル系触媒が好適である。また、これらの触媒の担体としては、酸化マンガン、酸化セリウム及びジルコニアの中から選ばれる少なくとも一種を含む担体を好ましく挙げることができる。該担体は、これらの金属酸化物のみからなる担体であってもよく、アルミナなどの他の耐火性多孔質無機酸化物に、上記金属酸化物を含有させてなる担体であってもよい。

本発明はまた、前記製造方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供する。以下に本発明の燃料電池システムについて添付図 1 に従い説明する。

図 1 は本発明の燃料電池システムの一例を示す概略フロー図である。図 1 によれば、燃料タンク 21 内の燃料は、燃料ポンプ 22 を経て脱硫器 23 に流入する。脱硫器内には本発明の吸着剤を充填することができる。脱硫器 23 で脱硫された燃料は水タンクから水ポンプ 24 を経た水と混合した後、気化器 1 に導入されて気化され、次いで空気ブローア 35 から送り出された空気と混合され改質器 31 に送り込まれる。

改質器 31 の内部には前述の改質触媒が充填されており、改質器 31 に送り込まれた燃料混合物（水蒸気、酸素及び炭化水素燃料若しくは酸素含有炭化水素燃料を含む混合気体）から、前述した改質反応のいずれかによって水素又は合成ガスが製造される。

#### 【0021】

このようにして製造された水素又は合成ガスは CO 変成器 32、CO 選択酸化器 33 を通じてその CO 濃度が燃料電池の特性に影響を及ぼさない程度まで低減される。これらの反応器に用いる触媒の例としては、CO 変成器 32 では、鉄—クロム系触媒、銅—亜鉛系触媒あるいは貴金属系触媒が、CO 選択酸化炉 33 では、ルテニウム系触媒、白金系触媒あるいはそれらの混合物等を挙げることができる。

燃料電池 34 は負極 34A と正極 34B との間に高分子電解質 34C を備えた固体高分子型燃料電池である。負極側には上記の方法で得られた水素リッチガスが、正極側には空気ブローア 35 から送られる空気が、それぞれ必要に応じて適当な加湿処理を行った後（加湿装置は図示せず）導入される。

このとき負極側では水素ガスがプロトンとなり電子を放出する反応が進行し、正極側では酸素ガスが電子とプロトンを得て水となる反応が進行し、両極 34A、34B 間に直有電流が発生する。負極には、白金黒、活性炭担持の Pt 触媒あるいは Pt—Ru 合金触媒などが、正極には白金黒、活性炭担持の Pt 触媒などが用いられる。

#### 【0022】

負極 34A 側に改質器 31 のバーナ 31A を接続して余った水素を燃料とすることができる。また、正極 34B 側に接続された気水分離器 36 において、正極 34B 側に供給された空気中の酸素と水素との結合により生じた水と排気ガスとを分離し、水は水蒸気の生成に利用することができる。

なお、燃料電池 34 では、発電に伴って熱が発生するため、排熱回収装置 37 を付設してこの熱を回収して有効利用することができる。排熱回収装置 37 は、反応時に生じた熱を奪う熱交換機 37A と、この熱交換器 37A で奪った熱を水と熱交換するための熱交換器 37B と、冷却器 37C と、これら熱交換器 37A、37B 及び冷却器 37C へ冷媒を循環させるポンプ 37D とを備え、熱交換器 37B において得られた温水は、他の設備などで有効利用することができる。

### 【0023】

#### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、得られた脱硫剤における酸化セリウムの平均結晶子径、TPR 試験による  $H_2$  消費量（600℃以下）及び脱硫剤の比表面積は、明細書本文記載の方法に従って測定した。

#### 実施例 1

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬（株）製〕470g を 50℃ に加温したイオン交換水 1L に溶解してなる溶液と、3 モル/L 濃度の NaOH 水溶液を、混合液の pH が 13 を維持するように滴下混合し、この混合液を 50℃ に保持しながら 1 時間攪拌した。

次いで、生成した固形物をろ取したのち、イオン交換水 20L を用いて洗浄後、110℃ 送風乾燥機にて生成物を 12 時間乾燥し、さらに 350℃ にて 3 時間焼成処理した。その後、打錠成形し、粉碎することにより、平均粒径 0.8mm の  $CeO_2$  (A) からなる硫黄化合物除去用吸着剤（以下、脱硫剤と称す）を得た。この脱硫剤の性状を第 1 表に示す。

### 【0024】

#### 実施例 2



硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬（株）製〕470gを50℃に加温したイオン交換水1Lに溶解してなる溶液と、30質量%濃度のアンモニア水を、混合液のpHが12を維持するように滴下混合し、この混合液を50℃に保持しながら1時間攪拌した。

次いで、生成した固形物をろ取したのち、イオン交換水20Lを用いて洗浄後、110℃送風乾燥機にて生成物を12時間乾燥し、さらに350℃にて3時間焼成処理した。その後、打錠成形し、粉碎することにより、平均粒径0.8mmの $\text{CeO}_2$ （B）からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

### 【0025】

#### 実施例3

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬（株）製〕605g及び硝酸ジルコニル2水和物〔試薬特級、和光純薬（株）製〕52.0gを50℃に加温したイオン交換水1Lに溶解して調製液Aを得た。別に3規定NaOH溶液を調製し調製液Bとした。調製液Aと調製液Bを混合液のpHを13.9に維持しながら滴下混合した後、この混合液を50℃に保持しながら1時間攪拌した。

次いで、イオン交換水で生成した固形物を洗浄、ろ過した後、送風乾燥機にて110℃で12時間乾燥し、さらに400℃で3時間焼成処理した。その後、生成物を打錠成形し粉碎することにより、平均粒径0.8mmの $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ との質量比50:50の混合物〔 $\text{CeO}_2$ （50）- $\text{ZrO}_2$ （50）〕からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

### 【0026】

#### 実施例4

硝酸セリウム・6水和物〔試薬特級、和光純薬（株）製〕310gを50℃に加温したイオン交換水60mLに溶解した。この溶液をアルミナ（KHD-24）400gに含浸した後、送風乾燥機にて110℃で12時間乾燥し、さらに400℃で3時間焼成処理した。その後、生成物を打錠成形し粉碎することにより、平均粒径0.8mmの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体80質量部に $\text{CeO}_2$ 20質量部が担持された $\text{CeO}_2$ （20）/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ （80）からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第1表に示す。

## 【0027】

## 比較例 1

実施例 2 で得た  $\text{CeO}_2$  (B) をマッフル炉に入れ、 $800^\circ\text{C}$  にて 6 時間焼成処理することにより、 $\text{CeO}_2$  (C) からなる脱硫剤を得た。この脱硫剤の性状を第 1 表に示す。

## 【0028】

## 比較例 2 ～ 6

市販の  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、アルミナ、 $\beta$  型ゼオライト 及び 活性炭 をそれぞれ比較例 2 ～ 比較例 6 の脱硫剤とした。これらの脱硫剤の比表面積を第 1 表に示す。

## 【0029】

## 試験例 1

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 6 で得られた各脱硫剤を各々  $0.5 \sim 1 \text{ mm}$  に成型し、脱硫剤  $1 \text{ cm}^3$  を内径  $9 \text{ mm}$  の脱硫管に充填した。常圧で脱硫剤温度を  $20^\circ\text{C}$  とし、 $\text{COS}$ 、ジメチルサルファイド (DMS)、 $t$ -ブチルメルカプタン (TBM) 及びジメチルジサルファイド (DMDS) を各  $10 \text{ vol ppm}$  (合計  $40 \text{ vol ppm}$ ) 含むプロパンガスを、常圧、 $\text{GHSV}$  (ガス時空間速度)  $30,000 \text{ h}^{-1}$  の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスの各硫黄化合物濃度を  $\text{SCD}$  (化学発光硫黄検出器) ガスクロマトグラフィーにより、1 時間毎に測定した。第 2 表に、硫黄化合物濃度が  $0.1 \text{ vol ppm}$  を超える時間及び全硫黄吸着量を示した。

## 【0030】

【表1】

第1表

	脱硫剤成分	脱硫剤の 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{CeO}_2$	
			平均結晶子径 (nm)	$\text{H}_2$ 消費量 [600°C以下] ( $\mu\text{mol/g-CeO}_2$ )
実施例1	$\text{CeO}_2$ (A)	147	5	466
実施例2	$\text{CeO}_2$ (B)	121	3	326
比較例1	$\text{CeO}_2$ (C)	21	20~100	102
実施例3	$\text{CeO}_2$ (50)- $\text{ZrO}_2$ (50)	125	10	2540
実施例4	$\text{CeO}_2$ (20)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (80)	204	10	1665
比較例2	$\text{MnO}_2$	301		
比較例3	$\text{ZnO}$	18		
比較例4	アルミナ	271		(6)*
比較例5	$\beta$ 型ゼオライト	638		
比較例6	活性炭	1080		

\* ( ) 内の数値はアルミナ1g当たりの値

【0031】

【表2】

第2表

	0.1ppm破過時間 (h)	全硫黄吸着量 (Sg/ml)
実施例1	5	1.42
実施例2	5	1.03
比較例1	2	0.70
実施例3	3	0.95
実施例4	2	0.62
比較例2	0	0.11
比較例3	0	0.19
比較例4	0	0.38
比較例5	0	0.53

第1表、第2表から分かるように、比較例の多孔質体からなる脱硫剤は、脱硫性能がほとんど発揮されないが、酸化セリウムを含む実施例の脱硫剤は、顕著な脱硫性能を示した。

## 【0032】

## 実施例 5～10

酸化セリウム (A) に、第 3 表に示す金属の塩を含浸させ、120℃で乾燥したのち、400℃で焼成処理を行い第 3 表に示す金属種を、全量に基づき 10 質量%担持してなる脱硫剤を得た。

## 【0033】

## 比較例 7

β型ゼオライトに、全量に基づき Ag を 10 質量%担持してなる脱硫剤を得た。

## 試験例 2

実施例 5～10 及び比較例 7 の各脱硫剤を 0.5～1mm に成型し、脱硫剤 1 cm<sup>3</sup> を内径 9mm の脱硫管に充填した。常圧で脱硫剤温度を 20℃とし、COS 40 vol ppm を含むプロパンガスを、常圧、GHSV 30,000 h<sup>-1</sup> の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスの COS 濃度を SCD (化学発光硫黄検出器) ガスクロマトグラフィーにより、1 時間毎に測定した。第 3 表に、COS 濃度が 0.1 vol ppm を超える時間を示した。

## 【0034】

【表 3】

第3表

	担体の種類	担持金属		0.1volppmを超える 流出時間[COS] (h)
		種類	担持量 (質量%)	
実施例5	CeO <sub>2</sub> (A)	—	—	9
実施例6	CeO <sub>2</sub> (A)	Ag	10	15
実施例7	CeO <sub>2</sub> (A)	Cu	10	11
実施例8	CeO <sub>2</sub> (A)	Ni	10	15<
実施例9	CeO <sub>2</sub> (A)	Fe	10	15
実施例10	CeO <sub>2</sub> (A)	Mn	10	15<
比較例7	β型ゼオライト	Ag	10	0

第3表から分かるように、硫化カルボニルの除去には、 $\text{Ni/CeO}_2$  及び  $\text{Mn/CeO}_2$  が優れている。

#### 実施例 11～15

酸化セリウム (A) に硝酸銀溶液を用いて全量に基づき Ag を 10 質量% 含浸担持させ、120℃で乾燥 (焼成) したのち、さらに第4表に示す温度で焼成処理して、脱硫剤を得た。

【0035】

#### 試験例 3

実施例 11～15 の脱硫剤を 0.5～1mm に成型し、脱硫剤 1  $\text{cm}^3$  を内径 9mm の脱硫管に充填した。常圧で脱硫剤温度を 20℃ とし、ジメチルサルファイド (DMS) 40 vol ppm を含むプロパンガスを、常圧、GHSV 30, 000  $\text{h}^{-1}$  の条件で流通させた。

脱硫管出口ガスのジメチルサルファイド濃度を SCD (化学発光硫黄検出器) ガスクロマトグラフィーにより、1時間毎に測定した。第4表に、ジメチルサルファイド濃度が 0.1 vol ppm を超える時間を示した。

【0036】

【表 4】

第4表

	担体の種類	担持金属		焼成温度 (℃)	0.1 vol ppm を超える 流出時間 [DMS] (h)
		種類	担持量 (質量%)		
実施例 11	$\text{CeO}_2(\text{A})$	Ag	10	500	6
実施例 12	$\text{CeO}_2(\text{A})$	Ag	10	400	10
実施例 13	$\text{CeO}_2(\text{A})$	Ag	10	300	12
実施例 14	$\text{CeO}_2(\text{A})$	Ag	10	200	13
実施例 15	$\text{CeO}_2(\text{A})$	Ag	10	120	14

第4表から、120～500℃の焼成温度範囲では、焼成温度が低いほど、ジメチルサルファイドが 0.1 vol ppm を超える時間が長くなり、吸着量が増大していることが分かる。

【0037】

**【発明の効果】**

本発明によれば、炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料中の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、上記吸着剤を用いて脱硫処理した炭化水素燃料又は酸素含有炭化水素燃料から、燃料電池用水素を効果的に製造する方法、及びこの方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供することができる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

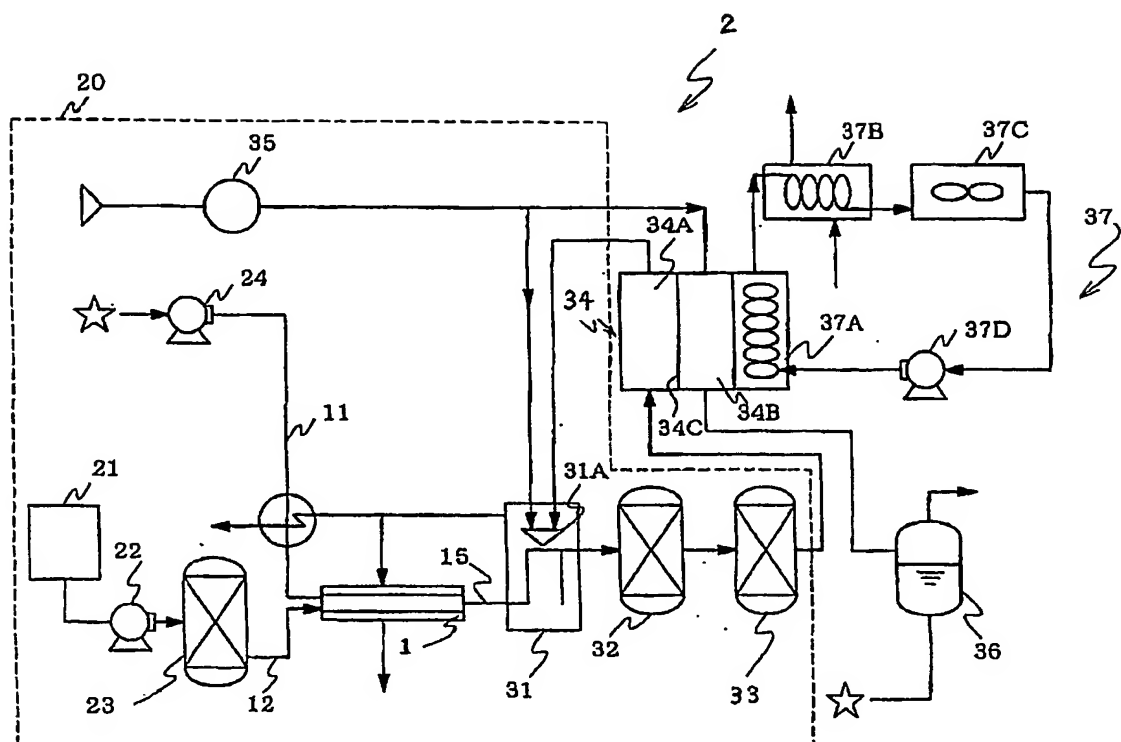
本発明の燃料電池システムの一例を示す概略フロー図

**【符号の説明】**

- 1： 気化器
- 2： 燃料電池システム
- 20： 水素製造システム
- 21： 燃料タンク
- 23： 脱硫器
- 31： 改質器
- 31A： ボイラー
- 32： CO変成器
- 33： CO選択酸化器
- 34： 燃料電池
- 34A： 負極
- 34B： 正極
- 34C： 高分子電解質
- 36： 気水分離器
- 37： 排熱回収装置
- 37A： 熱交換機
- 37B： 熱交換器
- 37C： 冷却器

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭化水素燃料又はジメチルエーテル燃料中の硫黄化合物を、室温においても低濃度まで効率よく除去し得る硫黄化合物除去用吸着剤、及び燃料電池用水素を効率的に製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムを提供すること。

【解決手段】 酸化セリウムを含む炭化水素燃料又はジメチルエーテル燃料中の硫黄化合物除去用吸着剤、及び上記吸着剤を用いて、炭化水素燃料又はジメチルエーテル燃料中の硫黄化合物を脱硫処理したのち、この脱硫処理燃料を部分酸化改質触媒、オートサーマル改質触媒又は水蒸気改質触媒と接触させて、燃料電池用水素を製造する方法、及び該方法で得られた水素を用いる燃料電池システムである。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 5 0 2 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

氏 名

出光興産株式会社